第27卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.2
2015年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2015

耐酸性土壤腐蚀接地网用钢研究

李 健[1,3] 苏 航[1] 闫爱军[2] 柴 锋[1] 陈小平[1] 孟惠民[3] 李向阳[1]

1. 钢铁研究总院工程用钢研究所 北京 100081;
2. 国家电网陕西省电力公司电力科学研究院 西安 710054;
3. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083

摘要: 采用硅藻土模拟法研究了Q235，A1和A2钢在模拟酸性土壤中的腐蚀行为，对比分析了材料的腐蚀失重，利用扫描电镜(SEM)和X射线衍射(XRD)等方法研究了材料的腐蚀形貌及腐蚀产物。结果表明，在模拟酸性土壤中，Q235，A1和A2钢周期360 h的腐蚀速率别为0.48，0.14和0.097 mm/a。碳层分析表明，降低碳含量有助于减少钢中的微电池腐蚀；Cr的加入可以提高基体的自腐蚀电位；腐蚀后内锈层位置Cr的富集可以提高锈层的致密性，并改变点蚀的扩展方式；3种材料主要腐蚀产物均为α-FeOOH，γ-FeOOH和Fe_3O_4，其中A1和A2钢内锈层腐蚀产物中α-FeOOH比例增大，其α/γ-FeOOH比值约为Q235的10倍，腐蚀产物保护性更优。

关键词: 腐蚀 接地网 酸性模拟土壤 Cr 锈层
中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0116-07

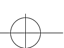
Research of Acid Soil Corrosion Resistant New Steels for Grounding Grid

LI Jian[1,3], SU Hang[1], YAN Aijun[2], CHAI Feng[1], CHEN Xiaoping[1], MENG Huimin[3], LI Xiangyang[1]

1. Division of Engineering Steel, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;
2. State Grid Corporation of China, Shaanxi Electric Power Research Institute, Xi'an 710054, China;
3. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract: The corrosion behavior of a commercial carbon steel Q235, and two new steels A1 and A2 in an artificial soil, which consisted of diatomite and appropriate acid solution to simulate a typical acidic soil at Southern China was studied by mean of corrosion weight loss measurement, and then the corrosion morphology and products were characterized by SEM and XRD. The results showed that the corrosion rate of Q235, A1 and A2 steel in the simulated acidic soil was 0.48, 0.14 and 0.097 mm/a respectively after 300 h corrosion; the tendency to micro-cell corrosion of a steel can be lowered as the carbon content of the steel has been reduced; an appropriate addition of Cr can shift positively the corrosion potential of the matrix; the enrichment of Cr in the inner portion of the rust scale can improve its compactness, and change the propagation mode of corrosion pits; the corrosion products of Q235, A1 and A2 steel were mainly consisted of α-FeOOH, γ-FeOOH and Fe_3O_4, however, the corrosion products of A1 and A2 steels possess a ratio of α-FeOOH to γ-FeOOH ca 10 times higher than that of Q235 steel, which implying a better protectiveness of the

定稿日期: 2014-04-30
基金项目: 国网陕西电力科学研究院项目(2012037)资助
作者简介: 李健，1985年生，男，博士
通讯作者: 李健，E-mail: shmilylijian@163.com，研究方向为耐蚀低合金钢开发研究
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.146



rust layers for the two new steels.

Key words: corrosion, grounding grid, simulated acidic soil, element Cr, rust layer

1 前言

变电站接地网是用于工作接地、防雷接地、保护接地的重要设施，国外主要采用铜作为接地材料[1]；由于铜材资源有限，价格昂贵，国内大部分地区采用普碳钢和镀锌钢作为接地网材料，然而几十年的工程实践证明这两种材料并不是解决接地网腐蚀的最佳选择[2]。接地网长期处于地下环境中，易受到土壤介质的化学、电化学作用而产生腐蚀，遭受破坏。当事故出现时，若接地网有缺陷，短路电流无法在土壤中充分扩散，会导致设备损坏，甚至危及人身安全[3]。为避免腐蚀破坏引发的接地事故，电力设计部门采取加大接地体截面积的方式，以增加接地材料的腐蚀裕量。但增大接地体截面积不仅会增加接地材料的消耗量，还会带来折、弯变形加工以及焊接等困难，提高了施工成本，且对一些如酸性、盐碱性等腐蚀严重的土壤环境，加大接地体截面并不能从根本上解决问题，还会造成材料的无谓消耗[4]。

随着接地网腐蚀问题的不断暴露，由于传统接地网用材耐蚀性差，可靠性差，无法满足设计寿命要求，每年需投入大量资金和人力对接地网进行维修和改造，越来越多的电力部门认识到必须改变固有观念，采取耐蚀性能更为优良的接地材料。

2 实验方法

实验材料为Q235钢和新开发耐酸性土壤腐蚀A1、A2钢，其化学成分如表1所示。

Q235和A1钢均为典型的铁素体珠光体组织，Q235钢中珠光体含量约为18%，A1钢约为10%；A2钢主要为铁素体组织。试样近表面取样，加工为尺寸50 mm×25 mm×5 mm的试样，经600#水砂纸打磨后用丙酮和去离子水除油、清洗、干燥后，用精度0.1 mg分析天平称重待用。

实验土壤为以硅藻土为载体，通过硅藻土与模拟溶液按比例均匀混合而成的模拟土壤[5]。采用20~40目和200目两种规格的硅藻土按重量比4∶6均匀混合作为模拟土壤，参照我国华南地区典型酸性土壤的理化数据[6]，用去离子水和分析纯化学试剂配制模拟溶液，将溶液与硅藻土充分均匀混合得实验土壤。为适当加速材料在土壤中的腐蚀，设定模拟土壤含水量为35%，含盐量为文献标准的3倍。最终测得的实验土壤的pH值为4.55，含水量为34.8%，土壤中各类盐含量 (g/L) 分别为：$CaCl_2$ 0.0333，NaCl 0.1404，Na_2SO_4 0.0426，$MgSO_4$ 0.0591，KNO_3 0.0879，$NaHCO_3$ 0.0453。

将3种实验材料分别埋入上述土壤中，利用SJH01可程式湿热试验箱控制实验环境温度为40 ℃，湿度90%。实验中定期称量实验箱质量并不断补充水分，以保证实验过程中土壤含水量的恒定。实验周期为72，168和360 h。

每周期实验结束后取出试样，对试样腐蚀形貌进行宏观及微观分析；试样经清洗、除锈、干燥后，对其进行失重测量，并对试样除锈后形貌进行宏观及微观分析，微观形貌分析仪器为HITACHI S-400型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM)。另外，对试样锈层进行X射线衍射 (XRD) 分析，分析仪器为PHILIPS APD-10，采用Co靶，管流30 mA，管压30 kV，扫描范围20°~115°，扫描步长0.02°/min，并采用RIR值法进行腐蚀产物的半定量分析。

采用Princeton Applied Research Paratat 273A电化学工作站完成Tafel极化曲线测试，试样为工作电极，铂片为辅助电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。Tafel极化曲线的电位扫描范围为-0.25 V (*vs* OCP)~0.25 V，扫描速率0.50 mV/s。

3 结果与分析

3.1 腐蚀失重

图1为3种材料在实验室模拟酸性土壤环境下72，168和360 h时根据腐蚀失重计算材料各周期的腐蚀速率，由图可见，Q235钢的腐蚀速率及增长速度要远高于A1、A2钢。到周期360 h时，Q235钢的腐蚀速率达到0.48 mm/a，A1钢为0.14 mm/a，而A2钢仅为0.097 mm/a，约为Q235钢的20%左右。

表1 实验材料化学成分

Table 1 Composition of experimental steels

(mass fraction / %)

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
Q235	0.17	0.14	0.42	0.019	0.015	---	Bal.
A1	0.07~0.15	0.60	0.20	≤0.015	≤0.005	appropriate	Bal.
A2	≤0.07	≤0.50	≤0.50	≤0.015	≤0.005	appropriate	Bal.



3.2 腐蚀形貌

观察经不同周期腐蚀后试样除锈前后的宏观形貌，并利用SEM分析试样酸洗前后的微观形貌及锈层剖面形貌。

3.2.1 *腐蚀宏观形貌* 图2为3种材料的腐蚀宏观形貌及除锈后表面宏观形貌。由图可见，3种材料均为蚀斑扩展长大型腐蚀形貌，试样外锈层为腐蚀产物与土壤相互结合的包覆层，易破碎脱落；内锈层与基体表面结合紧密，较难去除，其中A1、A2钢内锈层与基体结合明显较Q235钢更为牢固，需在除锈液中浸泡更长时间才能完全去除。去除锈层后发现Q235钢原锈层位置下存在许多蚀坑，而A1、A2钢原锈层位置下则基本无蚀坑。

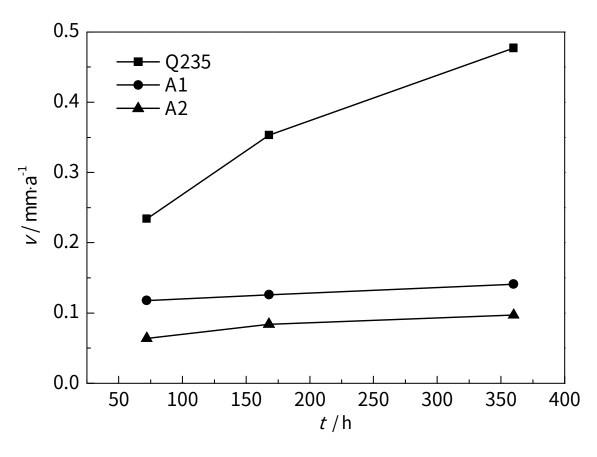


图1 3种材料各周期腐蚀速率

Fig.1 Corrosion rate of experimental steels in simulated soil of each cycle

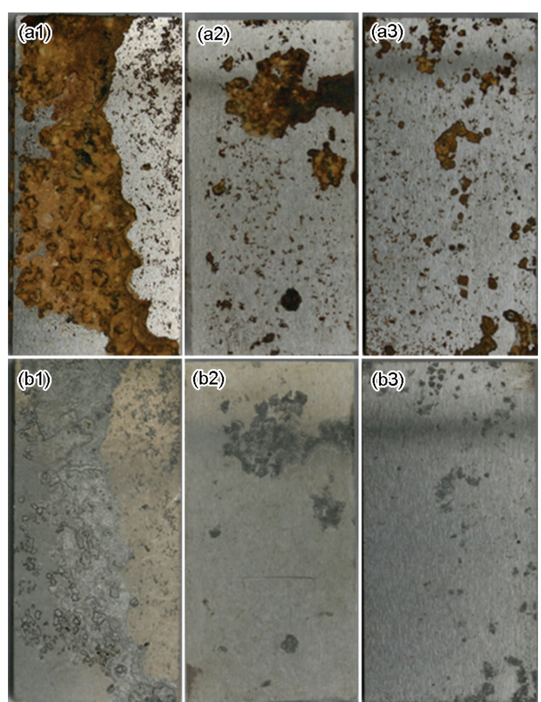


图2 3种材料酸洗前后宏观形貌

Fig.2 Corrosion (a) and pickling (b) morphologies of Q235 (a1, b1), A1 (a2, b2) and A2 (a3, b3) steels

图3为3种试样各周期的锈层覆盖率的统计，其变化趋势与材料的腐蚀失重规律相似。3种材料的锈层覆盖面积均随实验周期的延长而增大，但A1、A2钢各周期的腐蚀程度要明显轻于Q235钢，到周期360 h时Q235的锈层覆盖率达到了63%，A1钢为31%，而A2钢仅为24%，均远小于Q235钢。

3.2.2 *锈层微观形貌* 图4为3种材料各周期锈层的SEM形貌。从外锈层腐蚀形貌图4a~c可以看出，Q235钢的腐蚀产物为大的胶结颗粒，总体呈疏松多孔形貌；A1钢的腐蚀产物也有部分胶结颗粒，但更多位置被平坦而细密的腐蚀产物所覆盖，锈层结构更为致密；A2钢与A1钢腐蚀形貌类似，但其锈层中裂纹明显减少。3种材料的锈层中都存在裂纹，当基体金属经腐蚀转化为锈层时体积会发生变化，体积差导致二者间产生应力，该应力会随腐蚀发展进一步增大，由于锈层变形能力很差，因而导致了锈层中裂纹的产生。锈层中的孔洞以及裂纹，可以作为水、氧气、盐离子等腐蚀介质到达金属基体表面的通道，会进一步推进基体金属的腐蚀[7]。Q235钢锈层的疏松多孔特征，导致其基体金属与腐蚀介质的接触面积更大；A1钢锈层相对致密，能有效减少腐蚀介质与基体金属间的接触；A2钢锈层中裂纹减少，锈层保护性更好，因此Q235钢的腐蚀程度最重，A1钢次之，A2钢最轻。

进一步放大观察锈层微观SEM形貌(图4d~f)，3种材料的腐蚀产物差异不大，其主要腐蚀产物均为γ-FeOOH和α-FeOOH。γ-FeOOH为腐蚀初期产物，随腐蚀时间延长，可通过无定型的三价羟基氧化铁作为中间过渡产物转化为α-FeOOH。α-FeOOH是腐蚀过程中的一种主要产物，会随实验周期的延长而不断长大，如图4e、4f，为α-FeOOH由初生的针草状长大为颗粒状、花状形貌[8]。

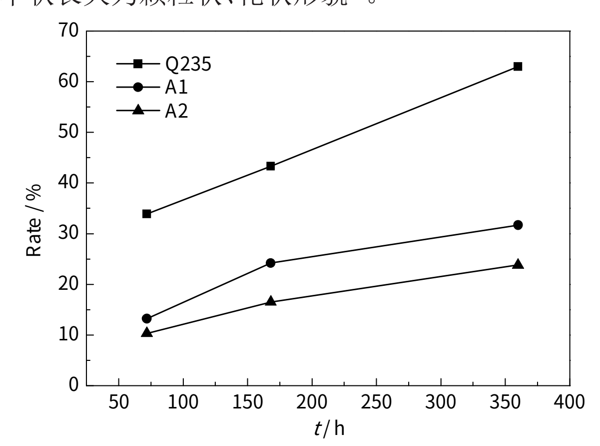
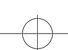


图3 3种材料锈层覆盖率统计

Fig.3 Rust coverage rate of Q235, A1 and A2 steels



3.2.3 除锈试样微观形貌　观察3种材料除锈后的表面微观形貌，可以分为均匀腐蚀与点蚀两种典型形貌。如图5a~c所示，为3种材料均匀腐蚀区域的微观形貌，Q235钢酸洗后的表面形貌较为粗糙，A1钢相对均匀，A2钢则明显均匀许多。说明3种材料中Q235钢的不均匀腐蚀程度最大，A1钢次之，A2钢最小。

观察3种材料中的蚀坑形貌，如图5d~f所示。Q235钢中的蚀坑大而深，蚀坑底部凹凸不平；A1钢中的蚀坑较浅，底部相对光滑平坦；A2钢这一形貌特征更为显著。这种宽浅型蚀坑可有效降低蚀坑的界面能，从而降低蚀坑继续发展的动力学倾向。另外，蚀坑因孔内外介质浓度差异引起的自催化作用，是其继续发展的主要驱动力。由于A1、A2钢的蚀坑主要为水平扩展，大的孔口面积有助于蚀坑内外介质间的相互扩散，降低了蚀孔内外的电位差，从而可以降低蚀坑内的自催化效应，减缓点蚀发展[9]。

进一步放大观察材料腐蚀区域的微观形貌，如图6所示。在Q235和A1钢中发现了由铁素体和珠光体组织间构成的腐蚀微电池。由于珠光体中的渗碳体与铁素体电位相差较大，二者形成的腐蚀微电池会加速基体的腐蚀[10]。Q235钢、A1钢、A2钢中珠光体含量分别为18%、8%、0%，由于减少了钢中的碳含量，相对Q235钢而言，A1钢中的珠光体含量更少，体积形态更小，形成小阴极、大阳极的腐蚀电池结构，因此A1钢由组织引起的微电池腐蚀相较Q235钢更为轻微；而A2钢由于碳含量更低，钢中基本没有珠光体，因而基本未发现这一类型的

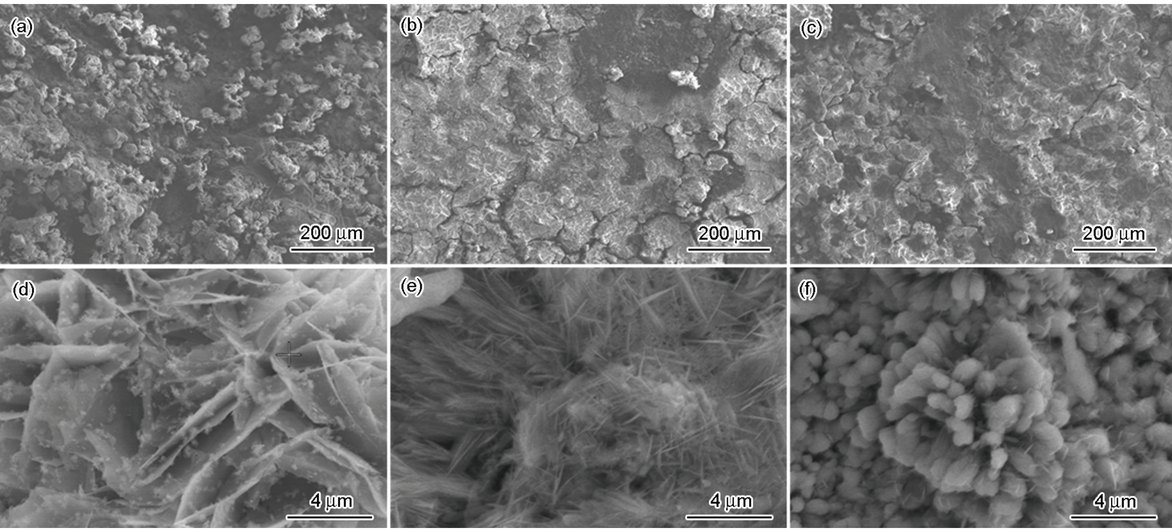


图4 实验材料锈层微观形貌

Fig.4 Rust micrographs and microstructure of experimental steels: (a) corrosion micrographs of Q235 steel, (b) corrosion micrographs of A1 steel, (c) corrosion micrographs of A2 steel, (d) micrographs of γ-FeOOH in rust, (e) grass-like α-FeOOH in rust, (f) flower-like α-FeOOH in rust

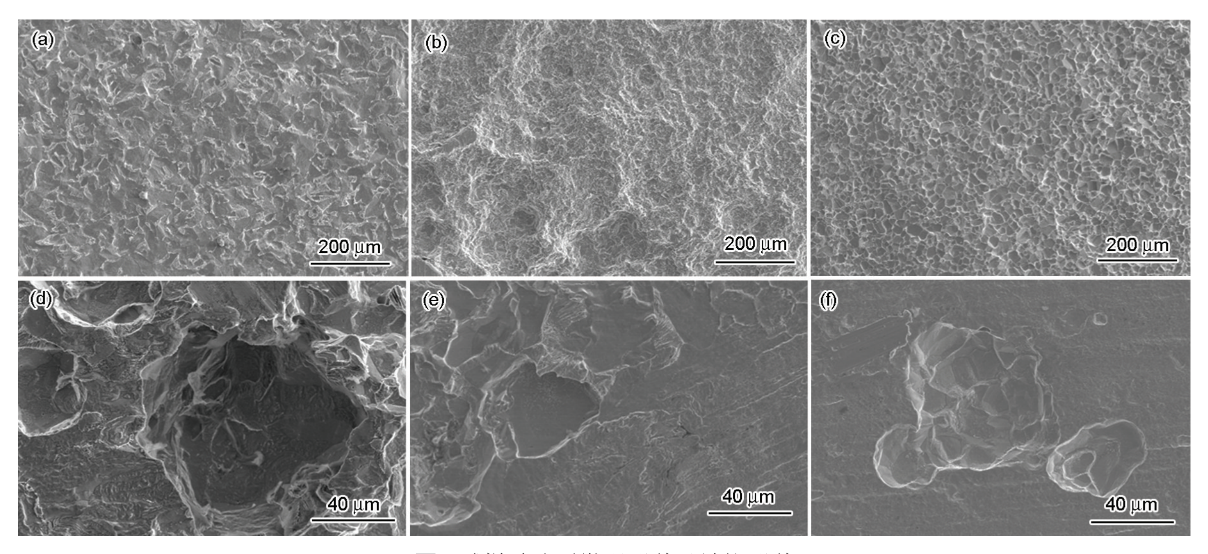
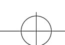


图5 试样酸洗后微观形貌及蚀坑形貌

Fig.5 Pickling morphologies (a~c) and etch pits micrographs (d~f) of Q235 (a, d), A1 (b, e) and A2 (c, f) steels



腐蚀。

3.2.4 锈层剖面微观形貌　观察了3种材料的锈层剖面微观形貌 (图7a~c) 发现，Q235钢内锈层位置存在大量孔洞，呈疏松多孔状形貌，无法有效隔绝金属基体与腐蚀介质间的接触；A1钢内锈层位置的腐蚀产物呈细密颗粒状，锈层相对致密，减弱了基体与腐蚀介质间的接触；A2钢内锈层则明显要较Q235钢和A1钢致密许多，其锈层的保护效果更好。

对3种材料锈层进行剖面能谱扫描，试样锈层中主要分布元素均为Fe、O、Si等，其中Fe和O为铁氧化物主要元素；Si主要分布于土壤与铁氧化物混合包覆的外锈层。另外，在A1、A2钢中发现了较为明显的Cr富集，图7d为A2钢中Cr位置分布，富Cr层呈条带状均匀分布于内锈层位置。Cr在锈层中的富集可以改变锈层的铁氧化物形态和分布[11]，对锈层中的裂纹和孔洞有明显的修复作用，使锈层的致密性、粘附性更好，阻碍了土壤中腐蚀介质H_2O、O_2以及腐蚀性离子向金属基体表面的扩散，从而改善了材料的耐蚀性。

3.3 腐蚀产物

周期360 h实验结束后，分别对3种材料的内外锈层取样，进行腐蚀产物XRD衍射分析，并对锈层中各物相含量进行半定量测试。

3种材料外锈层的组成物相基本相同，均为α-FeOOH、γ-FeOOH、Fe_3O_4和SiO_2，这与锈层剖面能谱扫描的结果一直。其中，SiO_2是锈层中结合的硅藻土颗粒，去除SiO_2的影响，对纯锈层氧化物所占的比例进行统计 (表2) 发现各项氧化物所占比重差别

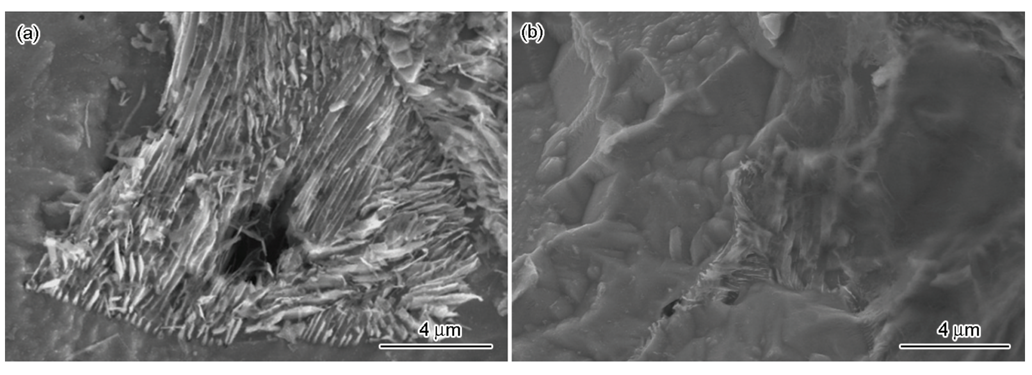


图6 试样腐蚀后珠光体微观形貌

Fig.6 Micrographs of pearlite in Q235 (a) and A1 (b) steels after corrosion

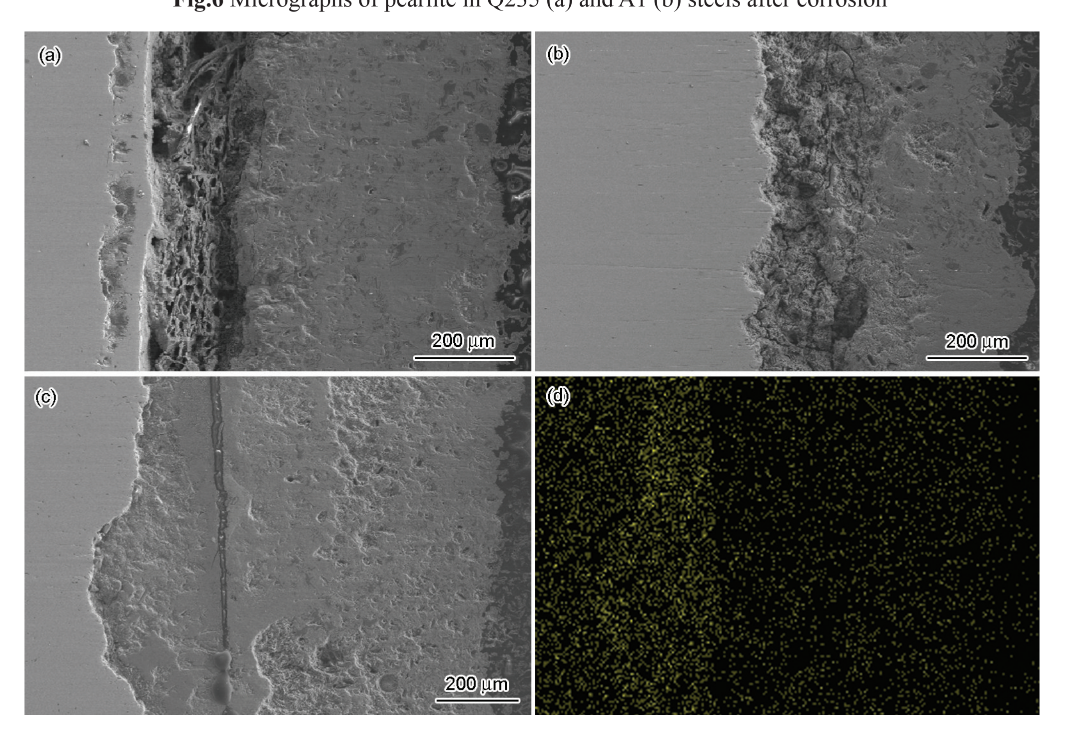
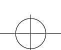


图7 3种材料锈层剖面SEM形貌及EMPA分析

Fig.7 SEM micrographs of rust layer cross-sections and EDS spectra analysis of experimental steels: (a) rust layer cross-sections of Q235 steel, (b) rust layer cross-sections of A1 steel, (c) rust layer cross-sections of A2 steel, (d) distribution of element Cr in A2 steel



不大，均以α-FeOOH为主，夹杂少量的γ-FeOOH和Fe_3O_4。

3种材料内锈层的组成物相也基本相同，均为α-FeOOH、γ-FeOOH、Fe_3O_4和Fe，其中，Fe为收集内锈层时取到的部分基体金属，去除Fe的影响，对纯锈层氧化物所占的比例进行统计 (表3) 发现，A1、A2钢中的α-FeOOH含量远大于Q235钢。α-FeOOH与γ-FeOOH的比值与腐蚀速率大小密切相关，比值越大腐蚀速率越小[12]，A1、A2钢的α/γ-FeOOH比值约为11，远大于Q235的α/γ比值1.1，因此其腐蚀速率远低于Q235钢。

在对锈层剖面进行能谱扫描时，发现了A1、A2钢中Cr的富集，然而在XRD分析时并未检测出Cr的存在。调研相关文献，在腐蚀产物的形成过程中，富集在内锈层中的Cr会置换α-FeOOH中的部分Fe，形成与α-FeOOH结构相同的α-$(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$[13]，这两种产物具有相似的点阵常数，无法用XRD分辨。Cr置换α-FeOOH中的一部分Fe，有助于锈层的细密化，提高腐蚀产物的致密性；且α-$(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH$具有阳离子选择性能，可以阻碍Cl^-等阴离子的侵入，从而提高了锈层的保护性。

3.4 极化曲线

图8为3种材料在实验土壤中的Tafel极化曲线，由图可见，在实验土壤环境中，A1、A2钢的电化学极化曲线较Q235钢整体左上移，对极化曲线进行了Tafel拟合，拟合数据如表4。A1钢的自腐蚀电位为−471.745 mV，高于Q235钢约90 mV，其腐蚀的热力学倾向低于Q235钢；而从动力学参数来看，A1钢的自腐蚀电流密度低于Q235钢约0.5×10^{-5} A/cm²，因此其腐蚀速率要低于Q235钢。A2钢的自腐蚀电位高于Q235钢，略低于A1钢，但其自腐蚀电流密度低于A1钢约1.5×10^{-5} A/cm²，因此其腐蚀速率要低于A1钢，拟合数据与实验室土壤腐蚀结果一致。

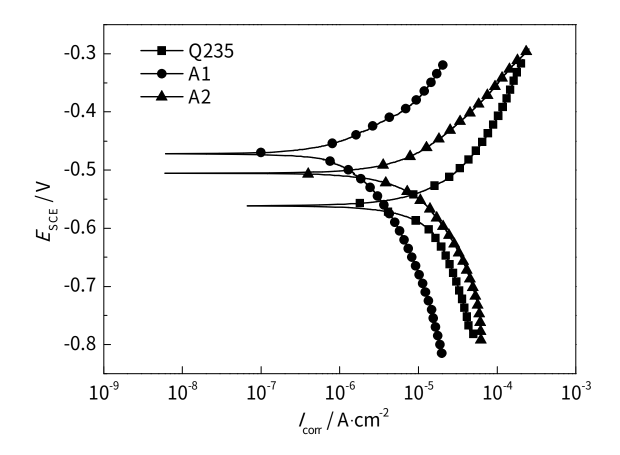


图8 3种材料在实验土壤中的电化学极化曲线

Fig.8 Polarization curves of three experimental steels in simulate soil

表4 3种材料的电化学Tafel拟合数据

Table 4 Electrochemical parameters of experimental steels in simulated soil

Material	E_{SCE} / mV	I_{corr} / A·cm^{-2}
Q235	−561.334	3.013×10^{-5}
A1	−471.745	2.508×10^{-5}
A2	−505.512	9.676×10^{-6}

表2 3种材料外锈层XRD分析

Table 2 Phase structure proportion in outer rust layer of experimental steels

(mass fraction / %)

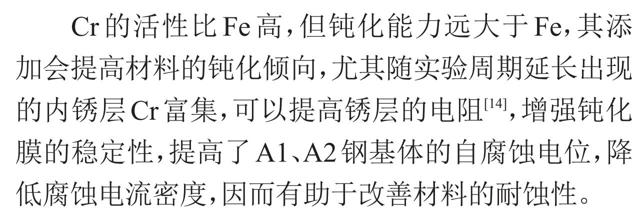
Material	Test composition				Pure oxide in rust layer		
	α-FeOOH	Fe_3O_4	SiO_2	α-FeOOH	α-FeOOH	α-FeOOH	Fe_3O_4
Q235	51.4	6.2	20.5	21.9	64.6	27.6	7.8
A1	46.2	12.1	10.1	31.6	51.4	35.2	13.4
A2	50.3	8.3	19.6	21.8	62.6	27.1	10.3

表3 3种材料内锈层XRD分析

Table 3 Phase structure proportion in inner rust layer of experimental steels

(mass fraction / %)

Material	Test composition				Pure oxide in rust layer		
	α-FeOOH	Fe_3O_4	Fe	γ-FeOOH	α-FeOOH	γ-FeOOH	Fe_3O_4
Q235	19.2	15.7	47.5	17.6	36.6	33.5	29.9
A1	38.2	9.1	49.3	3.4	75.2	6.7	18.1
A2	61.4	5.5	27.6	5.5	84.8	7.6	7.6



Cr的活性比Fe高，但钝化能力远大于Fe，其添加会提高材料的钝化倾向，尤其随实验周期延长出现的内锈层Cr富集，可以提高锈层的电阻[14]，增强钝化膜的稳定性，提高了A1、A2钢基体的自腐蚀电位，降低腐蚀电流密度，因而有助于改善材料的耐蚀性。

4 结论

(1) 通过控制钢中的碳含量，可有效减少材料中铁素体与珠光体组织间构成的微腐蚀电池，降低材料腐蚀倾向。

(2) 在钢中添加适量的Cr，可以提高基体自腐蚀电位，降低腐蚀发生的热力学倾向；在腐蚀过程中Cr在内锈层中的富集，可以改善锈层的致密性，并改变点蚀的扩展方式，提高材料耐酸性土壤腐蚀的能力。

(3) 研制开发的A1、A2钢合金化成本较Q235钢提高不超过30%，在模拟酸性土壤环境中，其耐蚀性显著优于Q235钢，至周期360 h时，A1钢腐蚀速率为0.14 mm/a，约为Q235钢的30%；A2钢腐蚀速率为0.097 mm/a，仅为Q235钢的20%左右。

参考文献

[1] IEEE Std 80-2000, Guide for safety in AC substation grounding [S]. 2000

[2] 闫风洁, 李辛庚. 电力接地网腐蚀与防护技术的进展 [J]. 山东电力技术, 2007, (1): 9

[3] 张兰河, 张雪峰, 张万友. 吉林市船营区土壤中变电站接地网的腐蚀性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(2): 127

[4] 秦怡宁, 庄南江, 张建康等. 变电站接地网的腐蚀防护探讨 [J]. 电源技术应用, 2013, (7): 174

[5] 苏航, 闫爱军, 陈小平等. 一种模拟土壤腐蚀过程的加速腐蚀测试方法 [P]. 中国专利, CN10259811.9, 2013

[6] 刘智勇, 翟国丽, 杜翠微等. X70钢在鹰潭酸性土壤中的应力腐蚀行为 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2008, 40(2): 76

[7] Kaesche H. Metallic Corrosion: Principles of Physical Chemistry and Current Problems [M]. Houston: NACE, 1985

[8] Kwon S K, Shinoda K, Shigeru S, et al. Influence of silicon on local structure and morphology of γ-FeOOH and α-FeOOH particles [J]. Corros. Sci., 2007, 49(3): 1513

[9] 杨铁军, 李国明, 陈珊等. 低合金钢点蚀扩展过程中的自催化作用 [J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(7): 540

[10] Guo J, Yang S W, Shang C J, et al. Influence of carbon content and microstructure on corrosion behavior of low alloy steels in a Cl^- containing environment [J]. Corros. Sci., 2009, 51(2): 242

[11] Choi Y S, Shim J J, Kim J G. Corrosion behavior of low alloy steels containing Cr, Co and W in synthetic potable water [J]. Mater. Sci. Eng., 2004, 385(1/2): 148

[12] Hara S, Kamimura T, Miyuki H, et al. Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge [J]. Corros. Sci., 2007, 49(3): 1131

[13] Yamashita M, Miyuki H, Matsuda Y, et al. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century [J]. Corros. Sci., 1994, 36(2): 283

[14] Suzuki I, Hisamatsu Y, Masuko N. Nature of atmospheric rust on iron [J]. J. Electrochem. Soc., 1980, 127(10): 2210

